Ueber

Oxydation von Phenolen mittelst $Fe_2 Cl_6$ zu Diphenolen und über jodirte Xylole.

Inaugural-Dissertation,

der hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Wilh. Koch

aus Rostock.

Rostock,
Wilh. Werthers Verlag.
1888.

Referent: Professor Dr. O. Jacobsen.

Seinem lieben Vater

in aufrichtiger Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0168

Während die Phenole im Allgemeinen gegen Oxydationsmittel sehr unbeständig sind, so dass es nicht gelingt aus den Kresolen unmittelbar die entsprechenden Oxysäuren darzustellen, kann man durch sehr gelinde wirkende Oxydationsmittel wie Eisenchloridlösung eine Oxydation der Phenole in der Weise bewirken, dass unter Austritt von 2 Wasserstoffatomen 2 Molecüle Phenol zu 1 Molecül Diphenol sich vereinigen. Solche Diphenole sind zuerst durch Schmelzen von Phenolen oder der Sulfonsäuren des Phenols mit Aetzkali erhalten worden, und zwar sind aus dem gewöhnlichen Phenol[1]) der Diphenyldisulfansäure[2]) und *p*-Phenolsulfonsäure[3]) 4 Diphenole dargestellt. Durch Oxydation mit Eisenchlorid ist dann von Dianin[4]) das Thymol und Cymophenol (Carvacrol) zu α- resp. β-Dithymol, das α-Naphtol und β-Naphtol zu den betreffenden Di-Naphtolen oxydirt worden.

Ausser diesen ist noch ein Di-pseudocumenol bekannt, das von Auwers durch Oxydation mit chromsaurem Kali in Eisessiglösung dargestellt worden ist[5]).

In vorliegender Arbeit wurde nun versucht, auch

[1]) Annalen 156, 93. Ber. 11, 1336.
[2]) Z. 1871, 226.
[3]) Ber. 13, 2234.
[4]) Journal der russ. Chemie 7, 9. 6, 183.
[5]) J. B. 1884, 1008.

andere Phenole durch Behandlung mit Eisenchlorid in die entsprechenden Diphenole überzuführen, nachdem Herr Prof. Jacobsen selbst vor einiger Zeit aus dem *m*-Xylenol (1, 3, 4) das entsprechende Dixylenol dargestellt und mir die nähere Untersuchung dieses Körpers gütigst überlassen hat.

Zunächst wurde der Behandlung mit Eisenchlorid das gewöhnliche Phenol unterworfen.

Wenn man das Phenol in Wasser vertheilt, in der Kälte mit Eisenchloridlösung übergiesst, so tritt selbst nach mehrtägigem Stehen keine Veränderung ein; durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade nimmt es dann eine rötlichbraune bis schwarzbraune Farbe an; nach dem Ausschütteln mit Aether und Verjagung desselben auf dem Wasserbade zeigte sich jedoch bei der Destillation, dass das Phenol bis auf einen ganz geringen harzigen Rückstand unverändert wieder überging.

Trotz der mannigfachsten Aenderung der Versuchsbedingungen, namentlich der Temperatur und Concentration, gelang es nicht, das Phenol auf diese Weise zu einem Diphenol zu oxydiren.

Nicht besser ging es mit dem *p*-Kresol; es nahm bei der Behandlung mit Eisenchlorid in der Wärme eine gelblichbraune Färbung an und sammelte sich schliesslich als weiche klebrige Masse am Boden des Gefässes an, allein bei der nachherigen Destillation ging das *p*-Kresol bis auf einen ganz geringen harzigen Rückstand unverändert wieder über.

Ebenso ging es mit dem *p*-Xylenol.

Weit energischer wurde das *m*-Xylenol angegriffen; doch hing die Ausbeute sehr wesentlich von den Versuchsbedingungen ab. Am besten gelang die Oxydation auf folgende Weise:

150 gr. Eisenchlorid wurden in $1^1/_2$ Liter Wasser

von 70—75° gelöst und mit 50 gr. Xylenol, das in $1^1/_2$ Liter Wasser von 30—40° vertheilt wurde, in einer grossen Flasche heftig geschüttelt.

Die auf der schmutzig grünen Flüssigkeit schwimmende rötlichbraune Oelschicht erstarrte nach etwa halbstündigem energischen Schütteln zu einer weichen zähen Masse, welche sich bei fortgesetztem Umschütteln in kleinen heller gefärbten Krümelchen allmählich am Boden des Gefässes ansammelte. Es ist unbedingt nöthig, das Schütteln nach dem Erstarren der Oelschicht fortzusetzen, weil sonst sehr viel unverändertes Xylenol mechanisch mit eingeschlossen wird.

Nach längerem Stehen schied sich dann noch ein beträchtlicher Theil in krystallinischer Form ab. Nachdem abfiltrirt und der Rückstand durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Eisenchlorürlösung befreit war, wurde er mit concentrirter Sodalösung versetzt und im Dampfstrome erhitzt, bis kein unverändertes Xylenol mehr überging.

Die Masse löste sich in der heissen Sodalösung bis auf einen öligen Rückstand auf und wurde von diesem nach beendeter Destillation durch ein nasses Filter getrennt. Beim Erkalten schied sich dann ein voluminöser Krystallbrei ab, der sich bei der späteren Untersuchung als Mononatriumverbindung erwies. Er wurde abgesogen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Sodalösung und schliesslich aus Alkohol rein gewonnen.

Dixylenol.

$C_6 H_2 (CH_3)_2 OH$
$C_6 H_2 (CH_3)_2 OH.$

Das freie Dixylenol ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig sehr leicht löslich und krystallisirt

aus Alkohol in prachtvollen langen Nadeln. Leicht löslich ist es auch in Natronlauge und kohlensaurem Natron, aus letzterer Lösung wird es durch Kohlensäure gefällt. Dagegen ist es unlöslich in Wasser und in kohlensaurem Ammoniak.

Mit Wasserdampf ist es nur sehr schwer flüchtig.

Beim Schmelzen mit Aetzkali wurde in geringer Menge eine Säure erhalten, die mit Eisenchlorid eine intensive Blaufärbung gab; sie war sehr leicht löslich in Wasser und Alkalien, konnte aber der geringen Menge wegen nicht krystallinisch erhalten werden. Das Dixylenol ist unzersetzt flüchtig, so dass man es zu seiner Reindarstellung auch sehr gut destilliren kann; es erstarrt hierbei in der Vorlage sofort zu einer krystallinischen Masse. Es schmilzt bei 134°. Bei der Elementaranalyse ergaben:

0,2150 gr. Substanz
0,6266 gr. CO_2 und 0,1465 gr. H_2O
0,1501 gr. Substanz
0,4377 gr. CO_2 und 0,1031 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}\ H_{18}\ O_2$	I.	II.
C = 79,33%	C = 79,48%	79,52%
H = 7,43%	H = 7,57%	7,62%.

Mono-Natriumverbindung des Dixylenol.

Beim Kochen des Dixylenol mit concentrirter Sodalösung löst es sich vollständig zu einer Mono-Natriumverbindung auf, die beim Erkalten in kleinen, feinen, farblosen Nadeln sich ausscheidet. Diese Natriumverbindung ist gegen Wasser und Alkohol sehr unbeständig, indem sie dadurch zum Theil in freies Dixylenol und Natronlauge gespalten wird. Dagegen wird sie durch wasserfreien Aether und Benzol nicht verändert.

Wenn man z. B. die Verbindung in wasserfreiem Benzol löst und ein Stück Lacmuspapier hineinwirft, so zeigt es neutrale Reaktion; sobald man aber einen Tropfen Wasser zusetzt, wird es gefärbt. Wegen der Leichtzersetzlichkeit durch Wasser war auch die Reindarstellung zur quantitativen Bestimmung des Natrons mit Schwierigkeiten verbunden, weil man die aus kohlensaurem Natron auskrystallisirte Substanz nicht ohne Zersetzung mit Wasser waschen konnte, andrerseits immer etwas kohlensaures Natron anhängend angenommen werden musste.

Am besten gelang es, wenn man die aus Sodalösung krystallisirte Verbindung vor der Saugpumpe mit wenig Wasser wusch, trocknete, das frei gewordene Dixylenol durch Uebergiessen mit wasserfreiem Benzol wegwusch, wieder trocknete, und nun das so erhaltene Produkt zur Analyse verwandte.

Auf diesem Wege wurden erhalten aus:

2,7300 gr. Substanz =
0,8225 gr. $Na_2 SO_4$.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{16} H_{17} O_2 Na$	
8,71%	9,75%.

Di-Methylaether des Dixylenol.

$$C_6 H_2 (CH_3)_2 O . CH_3$$
$$|$$
$$C_6 H_2 (CH_3)_2 O . CH_3.$$

Zur Methylirung wurde 1 Aequ. Dixylenol mit 2 Aequ. Methyljodid und 2 Aequ. Aetzkali bis zur Lösung mit Methylalkohol versetzt und unter häufigem Schütteln 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohre liegen gelassen; nach Verlauf dieser Zeit zeigte eine reichliche Ausscheidung von Jodkalium, dass die Reaktion eingetreten

sei, zu deren Vervollständigung dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde.

Nach dem Erkalten wurde von dem ausgeschiedenen Jodkalium eine ölige Masse durch ein Filter abgegossen und zur Syrupsconsistenz eingedampft. Da keine Ausscheidung erfolgte, wurde in Aether gelöst; aus der aetherischen Lösung schied sich dann nach einigem Stehen der Methylaether in kleinen Krystallen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurden.

Die Elementaranalyse stimmte auf die Formel des Dimethylaethers.

0,2148 gr. Substanz gaben
0,6237 gr. CO_2 und 0,1550 gr. H_2O.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{18} H_{22} O_2$	
C = 80%	C = 79,19%
H = 8,14%	H = 8,02%.

Der Dimethylaether ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Petroleumaether, Eisessig und krystallisirt aus Alkohol in kleinen farblosen Prismen, die bei 85° schmelzen.

Di-acetyl-dixylenol.

$$C_6 H_2 (CH_3)_2 . O . C_2 H_3 O$$
$$\vert$$
$$C_6 H_2 (CH_3)_2 \quad O . C_2 H_3 O.$$

Zur Darstellung des Di-acetyl-dixylenol erwärmt man das in Eisessig gelöste Dixylenol mit Acetylchlorid, so lange noch HCl entweicht.

Nach dem Erkalten fällt man die Verbindung durch Zusatz von Wasser als krystallinischen Brei aus, der abgesogen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Das Di-acetyl-dixylenol ist leicht löslich in Aether,

Benzol, Eisessig und krystallisirt sehr gut aus Alkohol in kleinen, dicken, farblosen Prismen, die bei 109° schmelzen.

Bei der Elementaranalyse ergaben

0,2343 gr. Substanz
0,6299 gr. CO_2 und
0,1458 gr. H_2O.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{20}H_{22}O_4$	
C = 73,62%	C = 73,32%
H = 6,74%	H = 6,91%.

Tetra-Brom-dixylenol.

$$C_6(CH_3)_2Br_2OH$$
$$|$$
$$C_6(CH_3)_2Br_2OH.$$

Die Bromirung des Dixylenols geschah in der üblichen Weise, indem zu der in Eisessig gelösten Substanz überschüssiges Brom zugesetzt wurde; das gebildete Bromproduct schied sich sogleich aus und wurde nach einigem Stehen abfiltrirt und mit Wasser gewaschen.

Nachdem es mit heissem Alkohol, worin es fast unlöslich ist, ausgekocht, wurde es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Toluol rein gewonnen.

Wie es in Alkohol fast unlöslich ist, so ist es auch in Aether sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Benzol oder Toluol, woraus es in kleinen filzigen Nadeln krystallisirt, die bei 210—211° schmelzen. Bei der Brombestimmung ergaben

0,2972 gr. Substanz
0,3964 gr. Ag Br.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}O_2Br_4$	
57,34%	56,94%.

Nitrirung des Dixylenol.

Zur Nitrirung des Dixylenol wurde dasselbe in Eisessig gelöst und mit conc. Salpetersäure versetzt, worauf es eine bräunliche Farbe annahm.

Nach 24stündigem Stehen wurde die entstandene Nitroverbindung durch Wasser als gelblichweisses Pulver gefällt; es war leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer löslich in Petroleumaether, konnte jedoch in einheitlicher krystallinischer Form nicht erhalten werden.

Beim Uebergiessen des Dixylenol mit conc. Salpetersäure wurde es sehr heftig angegriffen und verharzte zum grössten Theil.

Von Salpeterschwefelsäure wurde es vollkommen zerstört.

Dixylyl.

$$C_6 H_3 (CH_3)_2$$
$$|$$
$$C_6 H_3 (CH_3)_2.$$

Durch Destillation des Dixylenol mit Zinkstaub wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der die Zusammensetzung des Dixylyls besass. Zu seiner Reindarstellung wurde er mit Wasserdämpfen destillirt, wobei er ziemlich leicht überging.

Er ist leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, Methylalkohol und krystallisirt am besten aus heissem Alkohol in prachtvollen länglichen Blättern, die bei 88° schmelzen.

Das Dixylyl siedet unzersetzt über 360°.

Ein Versuch, das Dixylyl mittelst verdünnter Salpetersäure zu oxydiren, misslang vollständig, indem schon nach Verlauf von wenigen Stunden die ganze Masse

verharzte. Bei der Behandlung seiner Eisessiglösung mit überschüssigem Brom lieferte das Dixylyl ein bei 206 — 207° schmelzendes Bromsubstitutionsproduct, welches nicht näher untersucht wurde.

Von gewöhnlicher Salpetersäure wurde der Kohlenwasserstoff selbst bei längerem Stehen nicht angegriffen; dagegen leicht von Salpeterschwefelsäure. Das erhaltene Nitroproduct löste sich fast garnicht in Alkohol und Aether und konnte nur schwierig aus Toluol in kleinen gelblichweissen Nadeln krystallinisch erhalten werden.

Um nun über die Konstitution des Dixylyls und somit auch des Dixylenols Aufschluss zu erlangen, wurde versucht, nachdem wie oben erwähnt, die Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit verdünnter Salpetersäure resultatlos verlaufen war, ihn auf anderem Wege darzustellen.

Zunächst wurde *m*-Xylol im Kohlensäurestrom durch ein glühendes Rohr geleitet, um so möglicherweise leichter zu grösseren Mengen desselben Dixylyls zu gelangen. Allein es zeigte sich, dass bei nur geringem Glühen des Rohrs das *m*-Xylol garnicht verändert wurde, während es bei einer geringen Steigerung der Temperatur derart verkohlte, dass verschiedene Male das Rohr verstopft wurde. Es wurde deshalb versucht, den Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Natrium auf reines Brom-*m*-Xylol zu gewinnen, aber alle dahin gehenden Versuche blieben erfolglos.

Da im Allgemeinen die Jodderivate leichter mit Natrium reagiren, so wurde nun an Stelle von Brom-Xylol Jodxylol angewandt. Die Synthese des Jodxylols mit Natrium verlief jedoch nicht in der gehofften Richtung; bei dem Zusatze von Natrium zu Jodxylol trat schon nach etwa ½stündigem Stehen in der Kälte eine sehr heftige Reaktion ein, so dass der Aether, welcher

zur Verdünnung angewandt war, ins Sieden gerieth und stark gekühlt werden musste. Bei nachheriger Destillation stellte sich jedoch heraus, dass nur reines *m*-Xylol gebildet worden war. Da nun einmal Jodxylol in grösserer Menge vorhanden war, und jodirte Xylole bisher nicht bekannt waren, so seien dieselben hier kurz beschrieben.

Um die Jodxylole darzustellen, zeigte sich folgende Methode als die bequemste.

Die schwefelsauren Salze der Xylidine wurden mit der berechneten Menge Natriumnitrit und etwas überschüssiger Schwefelsäure unter den üblichen Vorsichtsmassregeln diazotirt, und durch hinzugesetzte überschüssige concentrirte Jodkaliumlösung wurde das entstandene Diazosalz sogleich zerlegt, wobei neben etwas entstandenem Xylenol das gebildete Jodxylol als dunkelbraun gefärbtes schweres Oel sich am Boden des Gefässes ansammelte.

Nachdem durch einen Scheidetrichter das Oel von der wässrigen Schicht getrennt war, wurde mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen und das etwas gelblich gefärbte Oel in Aether gelöst.

Nach dem Trocknen über Chlorcalium ging bei der Destillation zunächst ein von Joddämpfen röthlich gefärbtes Destillat über, das durch mehrmalige Destillation zuletzt über wenig festem Aetzkali gereinigt wurde.

Jod-*m*-Xylol.

$C_6 H_3 J . (CH_3)_2$.

Das auf die eben beschriebene Weise erhaltene Jod-*m*-Xylol ist eine bei 231—232° (Quecksilberfaden ganz im Dampf 235—236°) siedende farblose, das Licht

stark brechende Flüssigkeit von dem spec. Gewicht 1,608; sie erstarrt nicht bei —17° und wird bei längerem Stehen am Lichte schwach bräunlich gefärbt

Da das Jod-*m*-Xylol aus dem Xylidin von der Stellung 1. 3. 4 hergestellt war und das Jod-Atom direkt an Stelle der NH_2-Gruppe tritt, so besitzt es die Konstitution 1, 3, 4 (J in 4).

Es wurde nun das Verhalten des Jod-*m*-Xylols gegen Schwefelsäure näher untersucht, um ähnlich, wie es kürzlich für das Jod-Toluol gezeigt ist[1]), zu einem Dijodproduct zu gelangen; es stellte sich jedoch heraus, dass das Jod-*m*-Xylol sehr leicht in die Sulfosäure übergeführt wird, und dass ein Dijodproduct in fassbarer Menge nicht erhalten werden konnte.

Bei der Behandlung mit gewöhnlicher Schwefelsäure in der Kälte wie in der Wärme wurde nur Sulfosäure erhalten; mit rauchender Schwefelsäure hatte sich selbst nach mehrwöchentlichem Stehen keine greifbare Menge des gewünschten Körpers gebildet, und in der Hitze wurde das Jodxylol unter theilweiser Ausscheidung von Jod ebenfalls sehr leicht in die Sulfosäure übergeführt.

Die so gewonnene Sulfosäure wurde nach dem Zusatze von wenigen Stückchen Eis zum grössten Theil von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt und mit kohlensaurem Barium gesättigt.

Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser und Abfiltriren von dem schwefelsauren Baryt wurden beim Einengen zuerst Krystalle eines jodhaltigen Bariumsalzes erhalten, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wurden.

Auf die nähere Untersuchung des in der Mutter-

[1]) Annalen 241.

lauge enthaltenen jod-freien Bariumsalzes wurde nicht weiter eingegangen.

Bariumsalz der Jod-*m*-Xylolsulfosäure.

$(C_6 H_2 (CH_3)_2 J . SO_3)_2 Ba$.

Das Jod-*m*-Xylolsulfosaure Barium ist in Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung in kleinen farblosen Nadeln aus, welche kein Krystallwasser enthalten.

Eine Bariumbestimmung ergab:

0.5362 gr. lufttrockenes Salz gaben 0,1599 Ba SO_4.

Berechnet auf:	Gefunden:
$(C_6 H_2 (CH_3)_2 JSO_3)_2 Ba$	
18,05%	17,57%.

Natriumsalz der Jod-*m*-Xylolsulfosäure,

$C_6 H_2 (CH_3)_2 J . SO_3 Na$.

Das Natriumsalz auf dem üblichen Wege mittelst $Na_2 SO_4$ aus dem Bariumsalz erhalten, ist ungemein leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus ganz concentrirter heisser Lösung sehr schön in langen farblosen Nadeln, die 2 Molecüle Krystallwasser enthalten.

Eine Krystallwasserbestimmung ergab:

0,7483 gr. Salz gaben
0,0706 gr. $H_2 O$.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_6 H_2 (CH_3)_2 JSO_3 Na$	
9,73%	9,44%.

In ganz analoger Weise wie aus dem *m*-Xylidin wurde auch aus dem *p*-Xylidin 1, 4, 2 das entsprechende Jod-*p*-Xylol dargestellt; nur hat man beim Diazotiren des schwefelsauren *p*-Xylidin wegen der Schwerlöslich-

keit dieses Salzes in Wasser darauf zu achten, dass man nicht mehr als 20 gr. auf einmal in Arbeit nimmt, dass man das Salz vorher möglichst fein zerreibt und nach dem Zusatze des Natriumnitrits noch längere Zeit in der Kälte stehen lässt, um sicher zu sein, dass die Einwirkung beendet ist.

Die Zersetzung durch HJ erfolgt dann in derselben Weise wie beim Jod-*m*-Xylol.

Das Jod-*p*-Xylol ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und im Aussehen dem Metaderivat sehr ähnlich, es erstarrt jedoch in der Kälte zu einer krystallinischen Masse.

Gegen Schwefelsäure zeigt es ein von dem Metaderivat ganz verschiedenes Verhalten; wenn man es nämlich mit gewöhnlicher Schwefelsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so beginnt schon nach etwa ½stündiger Einwirkung sich ein krystallinischer Körper abzuscheiden, dessen Menge bei weiterem Erwärmen noch bedeutend zunimmt. Er ist unlöslich in Wasser und wurde von der gebildeten Sulfosäure nach dem Versetzen mit Eisstücken abfiltrirt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigte er die Zusammensetzung des Dijodxylols.

Noch leichter erhält man den Körper, wenn man das Jod-*p*-Xylol in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure stehen lässt; es beginnt sofort eine sehr energische Reaktion unter Entwicklung von schwefeliger Säure und Jodwasserstoff, und schon nach Verlauf einer halben Stunde ist die Masse zum grössten Theil fest geworden.

Die Trennung des Dijodxylols von der Sulfosäure geschah wie oben.

Di-jod-*p*-Xylol.

$C_6 H_2 (CH_3)_2 J_2$.

Das Di-jod-*p*-Xylol ist ziemlich schwer in Alkohol löslich, leichter in Aether und Petroleumäther und krystallisirt aus heissem Alkohol sehr schön in langen feinen weissen Nadeln, die bei 102—103° schmelzen.

Die von dem Di-jod-*p*-Xylol getrennte Sulfosäure wurde mit Bariumcarbonat heiss gesättigt und filtrirt. Beim Erkalten schied sich sogleich ein Salz in prachtvollen glänzenden Blättern aus, das durch Umkrystallisiren gereinigt, sich als das Bariumsalz der Jod-*p*-Xylolsulfosäure erwies.

Bariumsalz der Jod-*p*-Xylolsulfosäure.

$(C_6 H_2 (CH_3)_2 J . SO_3)_2 Ba$.

Das Bariumsalz ist ziemlich schwer löslich in Wasser und krystallisirt aus der heissen Lösung in glänzenden weissen Blättern, welche kein Krystallwasser enthalten.

Eine Bariumbestimmung ergab:

0,2858 gr. Substanz gaben
0,0860 Ba SO_4.

Berechnet auf:	Gefunden:
$(C_6 H_2 (CH_3)_2 JSO_3)_2 Ba$	
18,05%	17,75%.

Natriumsalz der Jod-*p*-Xylolsulfosäure.

$C_6 H_2 (CH_2)_2 J . SO_3 Na$.

Das auf dem gewöhnlichen Wege aus dem Bariumsalze erhaltene Natriumsalz ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus ganz concentrirter

heisser Lösung beim Erkalten in kleinen weissen Nadeln, welche 1 Molecül H_2O besitzen.

Bei einer Krystallwasserbestimmung verloren

0,2649 gr. Salz
0,0140 gr. H_2O.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_6H_2(CH_3)_2JSO_3Na + H_2O$	
5.38%	5,28%.

Jod-*o*-Xylol.

Unter Beobachtung derselben Vorsichtsmassregeln wie bei der Diazotirung des schwefelsauren *p*-Xylidins wurde auch aus dem *o*-Xylidin 1, 2, 4 das entsprechende Jod-*o*-Xylol dargestellt. Es ist eine dem Jod-*m*-Xylol ganz ähnliche farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von dem spec. Gewicht 1,575, die bei 236—237° siedet.

In seinem Verhalten gegen Schwefelsäure nimmt das Jod-*o*-Xylol eine Mittelstellung zwischen den beiden Isomeren ein, indem es leichter als das Metaderivat, dagegen schwerer als das Paraderivat davon angegriffen wird.

So gelang es nicht, durch längeres Erwärmen von Jod-*o*-Xylol mit gewöhnlicher Schwefelsäure ein Dijodproduct zu erhalten; dagegen wurde durch mehrtägiges Stehenlassen von dem Jodproduct mit rauchender Schwefelsäure ein solches erhalten.

Di-Jod-*o*-Xylol.

$C_6H_2(CH_3)_2J_2$.

Das Di-Jod-*o*-Xylol ist dem entsprechenden Paraderivat ganz ähnlich; es ist ziemlich schwer löslich in

Alkohol, leichter in Aether und Petroleumäther, und krystallisirt sehr gut aus heissem Alkohol in kleinen Prismen, die bei 100° schmelzen.

Von der vom Dijodxylol getrennten Sulfosäure wurde das Bariumsalz, das in kleinen glänzenden Blättern, und das Natriumsalz, das in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirt, dargestellt.

Aus dem Verhalten der drei Jodxylole gegen Schwefelsäure geht hervor, dass, wie Neumann[1]) schon hervorgehoben hat, in der That durch den Eintritt von Methylgruppen in das Jodbenzol der Process der direkten Sulfurirung sehr geschwächt, derjenige der Jodübertragung aber bedeutend verstärkt wird: dass aber auch die relative Stellung der Substituenten eine grosse Rolle spielt und zwar so, dass aus dem Jod-*m*-Xylol bisher kein Di-jod-product erhalten werden konnte.

[1]) Annalen 241. 62.

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Jacobsen, auch an dieser Stelle meinen Dank für die mir freundlichst bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung auszusprechen.